

10/509080  
PCT/JP03/04053  
Rec'd PCTO 28 SEP 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 1月14日

出 願 番 号  
Application Number:

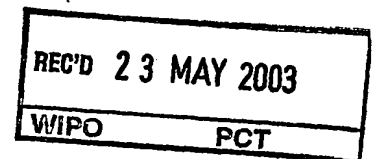
特願2003-005626

[ST.10/C]:

[JP2003-005626]

出 願 人  
Applicant(s):

東レ・デュポン株式会社  
株式会社飾一

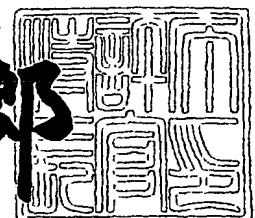


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033982

【書類名】 特許願

【整理番号】 DT08J858

【提出日】 平成15年 1月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29K 83:00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号 東レ・デュボン株式会社本社内

    【氏名】 小菅 一彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号 東レ・デュボン株式会社本社内

    【氏名】 山本 勉

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号 株式会社飾一内

    【氏名】 岩宮 陽子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号 株式会社飾一内

    【氏名】 八木 修

【特許出願人】

    【識別番号】 000219266

    【氏名又は名称】 東レ・デュボン株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 390027476

    【氏名又は名称】 株式会社飾一

【代理人】

    【識別番号】 100077012

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩谷 龍

【電話番号】 06-4796-1300

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066372

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維強化ガラス

【特許請求の範囲】

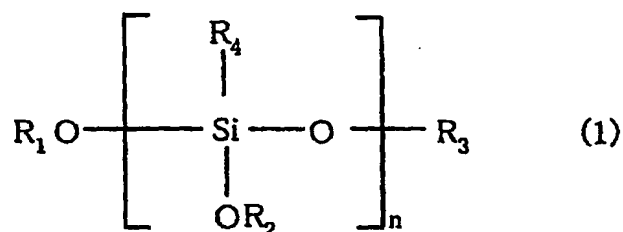
【請求項 1】 耐熱性繊維とシロキサンポリマーとを構成成分として含有することを特徴とする繊維強化ガラス。

【請求項 2】 耐熱性繊維が、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維、フッ素繊維、ガラス繊維および石英繊維からなる群から選ばれる 1 種以上の繊維であることを特徴とする請求項 1 に記載の繊維強化ガラス。

【請求項 3】 耐熱性繊維が、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維である請求項 1 に記載の繊維強化ガラス。

【請求項 4】 シロキサンポリマーが、下記式 (1) ；

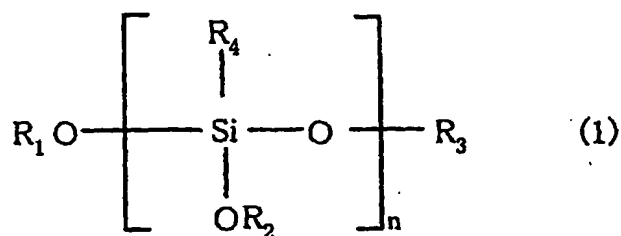
【化 1】



(式中、n は 2 ～ 10 の整数を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、それぞれ同一または異なってもよく水素または炭素数が 1 ～ 4 のアルキル基を表し、また、R<sub>2</sub> および R<sub>4</sub> は繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。) を主とするシロキサン化合物が縮重合して得られる架橋シロキサン系ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の繊維強化ガラス。

【請求項 5】 耐熱性繊維からなる基材に、下記式 (1) ；

【化 2】



(式中、 $n$ は2～10の整数を表す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は、それぞれ同一または異なってもよく水素または炭素数が1～4のアルキル基を表し、また、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_4$ は繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物、前記式(1)で示される化合物の硬化触媒、所望により反応水が含まれている溶液を含浸し、ついで前記式(1)で示される化合物を硬化させることを特徴とする耐熱性繊維とシロキサンポリマーとを含有する繊維強化ガラスの製造方法。

【請求項6】 触媒が、テトラプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート、テトラプロポキシジルコネート、テトラブトキシジルコネート、トリプロポキシアルミニレート、アルミニウムアセチルアセトナート、ジブチルスズジアセテートおよびジブチルスズジラウレートから選ばれる少なくとも1の化合物であることを特徴とする請求項5に記載の繊維強化ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性繊維とシロキサンポリマーとを構成成分として含有する繊維強化ガラスおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合体は、軽量でかつ機械的物性に優れているため、近年種々の用途に応用されている。用途の拡大に伴い、繊維強化複合体には、種々の物性が要求されてきており、その1つとして耐熱性の向上が挙げられる。

耐熱性の繊維強化複合体としては、マトリックス樹脂としてポリイミド樹脂を使用した複合体が知られている（特許文献1参照）。ポリイミド樹脂の耐熱温度は約300℃程度である。さらに耐熱性を向上させるために、セラミックスマトリックスを使用することも知られている（特許文献2参照）。セラミックスマトリックスの耐熱温度は約1000℃程度である。また、耐熱性に優れた繊維強化複合体として、炭素繊維強化複合体も挙げられる。炭素繊維強化複合体は、炭素繊維強化プラスチックを高温の不活性雰囲気中で焼成処理し、マトリックスとしてのプラスチックを炭化することにより得られる（特許文献3参照）。

#### 【0003】

しかし、マトリックス樹脂としてポリイミド樹脂を使用する場合、ポリイミド樹脂の熔融温度が高いという問題があった。熔融温度が高いと、マトリックス樹脂の熱膨張性と繊維の熱膨張性とが相違していることに起因して、繊維とマトリックス樹脂の界面が密着しにくい。また、ポリイミド樹脂を硬化させるためには高い温度が必要であるという問題もあった。マトリックス樹脂の硬化温度が高いと、繊維の酸化劣化が生じるおそれがあり、さらに耐熱性の装置が必要となり、かつ成形時のエネルギー効率も悪い。さらに、ポリイミド樹脂は非常に高価であるという問題もあった。

セラミックスマトリックスを用いた繊維強化複合体および炭素繊維強化複合体は、耐熱性には優れているが、脆いという欠点を有していた。また、炭素繊維強化複合体は、製造工程が複雑で製造に手間がかかるという問題も有していた。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平5-9312号公報（第（2）頁第34～39行など）

##### 【特許文献2】

特開平9-100174号公報（請求項1など）

##### 【特許文献3】

特開平6-191943号公報（請求項1など）

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、優れた耐熱性と靱性を有する繊維強化複合体を提供することを目的とする。また、本発明は、比較的安価な材料を用いて、低温条件下、簡便に製造することができる繊維強化複合体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、マトリックス樹脂としてシロキサンポリマーを用い、シロキサンポリマーを補強するための補強繊維として耐熱性繊維を用いることにより上記目的を達成できることを知見した。

本発明者らは、さらに検討を重ね、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、

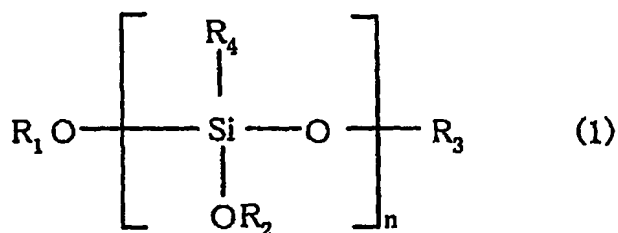
(1) 耐熱性繊維とシロキサンポリマーとを構成成分として含有することを特徴とする繊維強化ガラス、

(2) 耐熱性繊維が、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維、フッ素繊維、ガラス繊維および石英繊維からなる群から選ばれる1種以上の繊維であることを特徴とする前記(1)に記載の繊維強化ガラス、

(3) 耐熱性繊維が、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維である前記(1)に記載の繊維強化ガラス、

(4) シロキサンポリマーが、下記式(1)；

【化3】



(式中、nは2～10の整数を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、それぞれ同一または異なってもよく水素または炭素数が1～4のアルキル基を表し、また、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。)

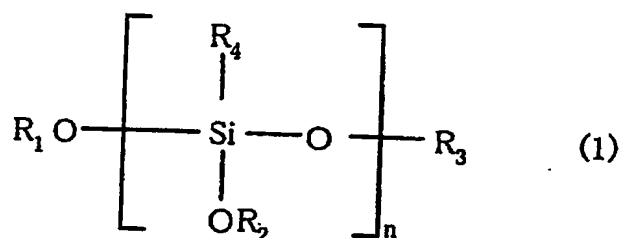
を主とするシロキサン化合物が縮重合して得られる架橋シロキサン系ポリマーであることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の繊維強化ガラス、に関する。

【0008】

また、本発明は、

(5) 耐熱性繊維からなる基材に、下記式 (1) ;

【化4】



(式中、nは2~10の整数を表す、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、それぞれ同一または異なってもよく水素または炭素数が1~4のアルキル基を表し、また、 $R_2$ および $R_4$ は繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物、前記式 (1) で示される化合物の硬化触媒、所望により反応水が含まれている溶液を含浸し、ついで前記式 (1) で示される化合物を硬化させることを特徴とする耐熱性繊維とシロキサンポリマーとを含有する繊維強化ガラスの製造方法、

(6) 触媒が、テトラプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート、テトラプロポキシジルコネート、テトラブトキシジルコネート、トリプロポキシアルミネート、アルミニウムアセチルアセトナート、ジブチルスズジアセテートおよびジブチルスズジラウレートから選ばれる少なくとも1の化合物であることを特徴とする前記 (5) に記載の繊維強化ガラスの製造方法、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる繊維強化ガラスを構成する耐熱性繊維としては、実質的に融点を持たず熱分解温度が約400℃以上の繊維が特に好ましい。なお、実質的に融



点を持たないとは、示差走査熱量測定（DSC）において明確なピークを示さないものをいう。また、熱分解温度は、JIS K 7120:1987 プラスチックスの熱重量測定方法により測定することができる。

#### 【0010】

本発明で用いる耐熱性繊維は、上記条件を満たせば特に限定されず、公知の繊維であってよい。例えば、耐熱性繊維としては、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維（以下、PBO繊維という。）、ポリベンズイミダゾール繊維、ポリアミドイミド繊維、ポリイミド繊維、フッ素繊維、ガラス繊維または石英繊維などが挙げられる。炭素繊維には、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などがあるが、高い強度が得られ易いPAN系炭素繊維が好ましい。全芳香族ポリアミド繊維には、メタ系全芳香族ポリアミド繊維とパラ系全芳香族ポリアミド繊維がある。メタ系全芳香族ポリアミド繊維としては、例えば、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維などが挙げられる。パラ系全芳香族ポリアミド繊維としては、例えば、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維およびコポリパラフェニレン-3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド繊維などが挙げられる。ガラス繊維は、アルカリ含有率によって無アルカリタイプと含アルカリタイプに大別され、本発明においてはいずれを用いてよいが、含アルカリタイプのほうが耐薬品性を有するため好ましい。

#### 【0011】

本発明で用いる耐熱性繊維は、公知の方法により容易に製造することができ、また、市販品を適宜用いてもよい。例えば、PAN系炭素繊維としては、東レ株式会社製、商品名トレカ等が挙げられる。例えば、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維としては、東レ・デュポン株式会社製の商品名KEVLAR（登録商標）またはテイジン・トワロン社製の商品名twaron（登録商標）；コポリパラフェニレン-3,4'-ジフェニルエーテルテレフタルアミド繊維としては、帝人株式会社製の商品名テクノーラ（登録商標）等が挙げられる。また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維としては、例えば、デュポン社製の商品名ノーメックス（登録商標）または帝人株式会社製の商品名コーネックス（登録

商標)等が挙げられる。全芳香族ポリエステル繊維としては、例えば株式会社クラレ製の商品名ベクトラン(登録商標);PBO繊維としては、例えば東洋紡績株式会社製の商品名サイロン(登録商標);ポリアミドイミド繊維としては、例えばローヌプーラン社製の商品名ケルメル(登録商標)等が挙げられる。石英繊維としては、例えば、Saint-Gobain Quartz S.A.S.製の商品名Quartzelなどのクォーツファイバーが好ましい。

#### 【0012】

本発明においては、1種類の耐熱性繊維のみを用いてもよいし、任意の2種以上の耐熱性繊維を組み合わせ用いてもよい。また、本発明で用いる耐熱性繊維は、上記耐熱性繊維と、例えばポリエステル、ナイロンまたはポリビニルアルコール系繊維などの耐熱性繊維以外の他の公知の繊維との混織、交織などによる複合糸であってもよい。但しこの場合、耐熱性繊維の割合が約50重量%以上、好ましくは約70重量%以上、より好ましくは約90重量%以上であることが好適である。なかでも、本発明においては、耐熱性繊維のみを使用することが好ましく、特にポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維を用いることがより好ましい。

#### 【0013】

本発明の繊維強化ガラスを構成するシロキサンポリマーとしては、シロキサン結合(Si-O結合)を有しているポリマーであれば特に限定されないが、シロキサン結合が連鎖しているポリマーが好ましい。シロキサンポリマーにおいて、ケイ素原子の酸素原子と結合していない結合手には、水素原子が結合していてもよいし、有機基が結合していてもよい。有機基としては、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6のアルキル基;炭素数3~10、好ましくは炭素数3~6のシクロアルキル基;炭素数2~10、好ましくは炭素数2~6のアルケニル基;炭素数2~10、好ましくは炭素数2~6のアルキニル基;または炭素数6~20、好ましくは炭素数6~10のアリール基などが挙げられる。

#### 【0014】

前記炭素数1~10のアルキル基は、直鎖もしくは分枝状であってよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチ

ル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、1-プロピルブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

炭素数3～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

炭素数2～10のアルケニル基としては、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ブタジエニル基、2-メチルアリル基、ヘキサトリエニル基、3-オクテニル基等が挙げられる。

炭素数2～10のアルキニル基としては、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、例えば、プロパルギル、2-ブチン-1-イル、3-ブチン-2-イル等が挙げられる。

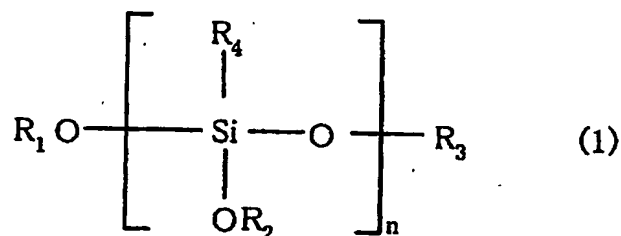
前記炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、1-または2-ナフチル基、ビフェニル基、1-, 2-または9-アントリル基、1-, 2-, 3-, 4-または9-フェナントリル基、アセナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基等が挙げられる。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基は、化学的に許容される範囲で置換基を有していてもよい。前記置換基としては、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、 $C_{2-6}$ アルケニルオキシ基、 $C_{2-6}$ アルキニルオキシ基、 $C_{1-6}$ アルキルチオ基、 $C_{2-6}$ アルケニルチオ基、 $C_{2-6}$ アルキニルチオ基、 $C_{1-6}$ ハロアルコキシ基、 $C_{2-6}$ ハロアルケニルオキシ基、 $C_{1-6}$ ハロアルキルチオ基、 $C_{2-6}$ ハロアルケニルチオ基、ニトロ基、水酸基、メルカプト基またはシアノ基などが挙げられる。また、置換基の数も置換可能な数であれば特に限定されず、好ましくは1から6である。

#### 【0015】

本発明の繊維強化ガラスを構成するシロキサンポリマーは、下記式(1)；

【化5】



(式中、 $n$ は2～10の整数を表す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は、それぞれ同一または異なってもよく水素または炭素数が1～4のアルキル基を表し、また、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_4$ は繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。)

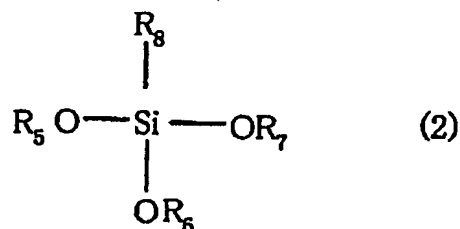
を主とするシロキサン化合物が縮重合して得られる架橋シロキサン系ポリマーであることが好ましい。

ここで、炭素数が1～4のアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基またはsec-ブチル基などが挙げられる。

【0016】

前記シロキサンポリマーは、前記式(1)で示されるシロキサン化合物に加えて、さらに式(2)；

【化6】



(式中、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ および $\text{R}_7$ は、それぞれ同一または異なっても良く、水素、炭素数1～10のアルキル基または炭素数2～10のアルケニル基を表し、 $\text{R}_8$ は、その1つまたはそれ以上の数の水素原子がエポキシ基またはグリシジル基により直接または介在基を介して置換されているともよい、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～20のアリール基を表す。)

で示されるシロキサン化合物が縮重合して得られる架橋シロキサン系ポリマーであることが好ましい。

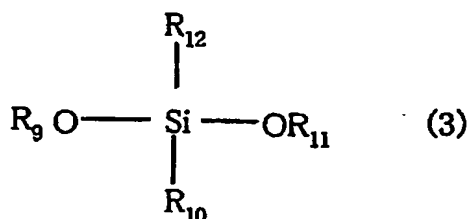
ここで、 $R_8$  が炭素数 6～20 のアリール基である場合は、フェニル基が特に好ましい。また、「介在基」としては、例えば、炭素数 1～6 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-OO-$ 、 $-SS-$ などが挙げられる。

【0017】

さらに、前記シロキサンポリマーは、前記式 (1) で示されるシロキサン化合物、または前記式 (1) で示されるシロキサン化合物および前記式 (2) で示されるシロキサン化合物に加えて、下記式 (3) ；

下記式 (3) ；

【化 7】



(式中、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  は、それぞれ同一または異なっても良く、水素、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 2～10 のアルケニル基を表す。そのうち  $R_{10}$  および  $R_{12}$  のいずれか一方または両方は、その 1 つまたはそれ以上の数の水素原子がエポキシ基またはグリシジル基により直接または介在基を介して置換されていてもよい、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基または炭素数 6～20 のアリール基であってもよい。)

で示されるシロキサン化合物が縮重合して得られる架橋シロキサン系ポリマーであることが好ましい。

ここで、 $R_{10}$  または  $R_{12}$  が炭素数 6～20 のアリール基である場合は、フェニル基が特に好ましい。また、「介在基」は、上記と同様である。

【0018】

本発明にかかる繊維強化ガラスは、本発明の目的に反しない限り、耐熱性繊維およびシロキサンポリマー以外の他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば難燃剤などが挙げられる。難燃剤としては、各種のホウ酸系難燃剤、リン系難燃剤、無機系難燃剤、チッソ系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、有機系難燃剤またはコロイド系難燃剤等が挙げられる。

## 【0019】

本発明にかかる繊維強化ガラスは公知の方法を用いて製造することができるが、ゾルーゲル法を用いて製造することが特に好ましい。ゾルーゲル法によれば、比較的低温で繊維強化ガラスを成形することができるため、繊維の酸化劣化が生じにくいという利点がある。また、新たに耐熱性の装置等を導入する必要がなく、成形時のエネルギー効率もよいという利点もある。

ゾルーゲル法は、アルコキシシランを溶剤に溶かし、ここに触媒および所望により反応水を加え熟成した後、得られたマトリックス形成用溶液と耐熱性繊維からなる基材とを接触させて組み合わせ、成形し乾燥した後、加温または加熱し、シロキサン結合のネットワーク（網状構造）を生成させるという方法である。この場合、下記反応式1の（1）～（3）に示した反応を経て、シロキサン結合（ $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ ）が生成する。

## &lt;反応式1&gt;



（式中、Rは有機基を示す。）

## 【0020】

上記ゾルーゲル法において使用する触媒は、一般に用いられている触媒が特別の制限なしに使用可能である。前記触媒としては、具体的には、例えば酸または塩基が挙げられる。酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ギ酸または酢酸等を例示できる。塩基触媒としては、例えばアンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、エタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン等が例示でき

る。

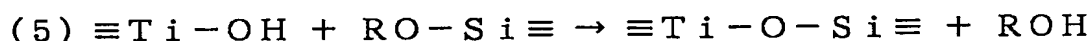
### 【0021】

また、前記触媒としては、加水分解可能な有機金属化合物も挙げられる。下記するように、触媒として加水分解可能な有機金属化合物を用いることがより好ましい。加水分解可能な有機金属化合物をアルコキシシランと混合してマトリックス形成用溶液とし、これを基材と組み合わせると、有機金属化合物が基材上の水分または／および空気中の水分（湿気）を吸い自ら加水分解する。この時、アルコキシシランとネットワークを形成し、アルコキシシランの硬化・固化を促進する役目を担う。

### 【0022】

具体例を示すと、加水分解可能な有機金属化合物として、例えばテトラブトキシチタニウムを用いる場合は、マトリックス形成用溶液中に反応水が含まれなくとも、シロキサン結合のネットワークを生成する反応が進行する。この場合の反応は、詳しくは下記反応式2における（4）および（5）のようになる。

#### <反応式2>



（式中、Rは有機基を示す。）

上記のように、 $\equiv \text{Ti}-\text{O}$ 結合がマトリックス内に導入されることにより、シロキサン結合のみの場合に比べ、更に耐熱性および耐摩耗性などの機械的強度を向上させることができる。また、触媒として加水分解可能な有機金属化合物を使用すると、マトリックス形成用溶液中に反応水を共存させる必要が無いため、長期保存安定性が向上するという利点もある。

### 【0023】

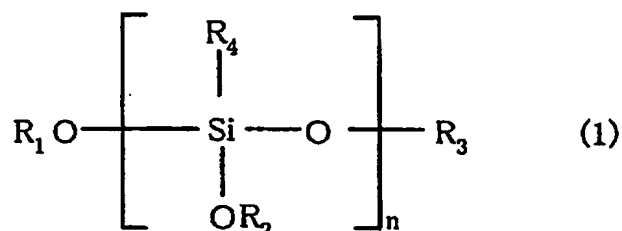
ここでいう加水分解可能な有機金属化合物とは有機化学の分野で厳密に定義される有機金属化合物を指すのではなく、例えばチタン、ジルコン、アルミおよびスズから成る群から選ばれる一種以上の元素を含む有機金属化合物が好ましい。より具体的には、テトラプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート、テトラプロポキシジルコネート、テトラブトキシジルコネート、トリプロポキシア

ルミネート、アルミニウムアセチルアセトナート、ジブチルスズジアセテートまたはジブチルスズジラウレート等を例示できる。

【0024】

本発明では、上記ゾルーゲル法において、アルコキシシランとして、下記式（1）；

【化8】



（式中、 $n$ は2～10の整数を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、それぞれ同一または異なってもよく水素または炭素数が1～4のアルキル基を表し、また、 $R_2$ および $R_4$ は繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。）  
で示される化合物を用いることが特に好ましい。

【0025】

上記化合物は、式（1）に示した通り、ケイ素原子の4個の置換基のうち、1個が加水分解不可能な置換基で置換されたものを繰り返し単位として含む。かかる化合物を用いれば、ケイ素原子の4個の置換基の全てが加水分解可能な置換基である化合物と比較して、隣接するケイ素原子との間で強固なシロキサン結合の数が1つ少なく、その分、未反応な結合がいわば「宙ぶらりん」の形で残るため、マトリックス、ひいては繊維強化ガラスの靱性を維持できる。また、式（1）中の $R_4$ は、式（1）の化合物がその後の加水分解・重縮合反応を受けても加水分解されないため、マトリックスに有機性を与え、そして結果的にはマトリックス、ひいては繊維強化ガラスに撥水性を与えることができる。

式（1）の化合物を得るための原料（単量体）は、安価であり、無機性が強いテトラアルコキシシランと同程度に安価に購入できる。したがって、式（1）の化合物を用いることにより、あえて高価ないわゆるシランカップリングを併用しなくとも、十分に有機性を持ち、かつ十分な強度を持ったマトリックスを形成す



ることができる。

【0026】

式(1)で示される化合物は、単量体を縮合することにより得ることが出来る。主鎖の繰り返し $n$ は2～10程度、好ましくは2～8程度である。短時間で十分な強度を持ったマトリックスを形成するためには、上記範囲が好ましい。なお、一般に単量体から式(1)のような縮合体を合成する場合、その重合度を正確に制御することは技術的観点から事実上かなり困難である。したがって、本願発明で $n=2\sim 10$ 、好ましくは $n=2\sim 8$ のものを含むとの意味は、重合度の分布から見て、 $n$ が2～10程度、好ましくは2～8程度のものが主として含まれているということであり、例えば $n$ が11以上である化合物が含まれていたとしても差し支えない。

【0027】

式(1)で示される化合物としては、具体的に、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン等の縮合体を例示できる。なお、式(1)の化合物は、かかる単量体の1種類のみを縮合したものであっても、また上記例示した単量体の2種類以上を縮合したものであっても良い。

【0028】

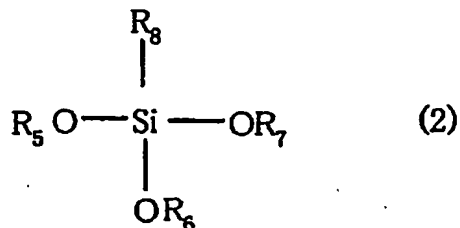
なお、式(1)の化合物における加水分解不可能な置換基( $R_4$ )の第一義的な役割は、マトリックスに靱性を与えることにあるが、同時にマトリックスに撥水性を付与することができる。一般に有機性置換基は、炭素数が増える程、有機性すなわち撥水性が増加するが、炭素数があまり大きくなると、立体障害によりマトリックス内に歪が生じてマトリックスの強度低下の原因となる。したがって、置換基 $R_4$ の炭素数や式(1)の化合物を構成する各単量体の種類・量は、予備的な製造試験を行う等して決定することが好ましい。

【0029】

上記ゾルーゲル法においては、アルコキシシランとして、上記式(1)で示さ

れる化合物に加えて、下記式 (2) ;

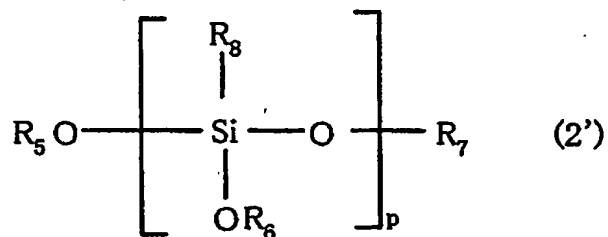
【化 9】



(式中、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  および  $\text{R}_7$  は、それぞれ同一または異なっても良く、水素、炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 2～10 のアルケニル基を表し、 $\text{R}_8$  は、その 1 つまたはそれ以上の数の水素原子がエポキシ基またはグリシジル基により直接または介在基を介して置換されていてもよい、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基または炭素数 6～20 のアリール基を表す。)

で示される化合物、または／および、下記式 (2') ;

【化 10】



(式中、 $p$  は 2 以上の整数を表す。好ましくは 2～10 の整数である。 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  は、上記と同意義。また、 $\text{R}_6$  および  $\text{R}_8$  は、繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物を用いてもよい。

【0030】

このように、式 (1) の化合物に加え、式 (2) または／および式 (2') の化合物を含有させることにより、式 (2) または式 (2') の化合物が有する有機性等の性質を新たに付与したり、有機性等の性質を増加したりすることが可能

となるという利点がある。なお、本発明においては、式(2)で示される化合物を2種以上用いてもよい。また、式(2')の化合物として、式(2)で示される単量体を2種以上組み合わせて縮合したものであっても良い。

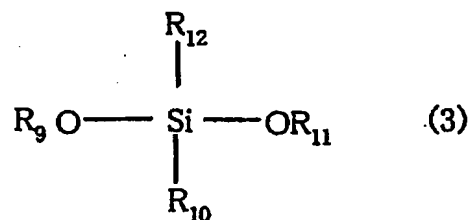
## 【0031】

式(2)で示される化合物としては、具体的に、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタクリロキシプロピル)トリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。式(2')で示される化合物としては、上記化合物を単量体とする2~10分子程度の縮合体を例示できる。

## 【0032】

上記ゾルーゲル法においては、アルコキシシランとして、上記式(1)で示される化合物に加えて、または式(1)の化合物および式(2)または/および式(2')の化合物で示される化合物に加えて、下記式(3)；

## 【化11】

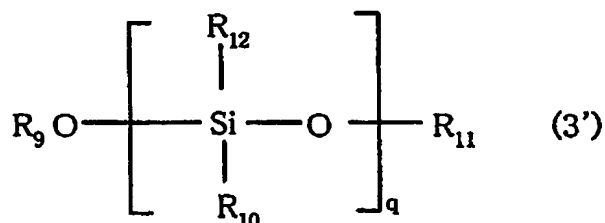


(式中、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は、それぞれ同一または異なっているても良く、水素、炭素数1~10のアルキル基または炭素数2~10のアルケニル基を表す。そのうち $R_{10}$ および $R_{12}$ のいずれか一方または両方は、その1つまたはそれ以上の数の水素原子がエポキシ基またはグリシジル基により直接または介在基を介して置換されているてもよい、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基または炭素数6~20のアリール基であってもよい。

)

で示される化合物、または／および、下記式(3')；

【化12】



(式中、 $q$ は2以上の整数を表す。好ましくは2～10の整数である。 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は上記と同意義。また、 $R_{10}$ および $R_{12}$ は、繰り返し単位ごとに同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物を用いてもよい。

【0033】

このようにマトリックス形成用溶液に、更に式(3)または／および式(3')の化合物を添加することによって、式(3)または／および式(3')の化合物が有する有機性等の性質を新たに付与したり、または、有機性等の性質を増加することが可能である。なお、本発明においては、式(3)で示される化合物を2種以上用いてもよい。また、式(3')の化合物として、式(3)で示される単量体を2種以上組み合わせて縮合したものであっても良い。

【0034】

式(3)で示される化合物としては、具体的に、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。また、式(3')で示される化合物としては、上記化合物を単量体とする2～10分子程度の縮合体を例示できる。

【0035】

上記したような式(2)または式(2')の化合物および式(3)または式(3')の化合物の両者をマトリックス形成用溶液に添加すれば、マトリックス形

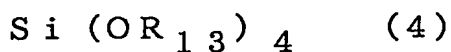
成用溶液の有機性を更に向上させ、結果的にマトリックス形成用溶液の撥水性等を更に向上できる。

マトリックスの強度を十分に保つために、式(2)の化合物、式(2')の化合物、式(3)の化合物および式(3')の化合物は、その総量が一般的には50重量%を超えない範囲にてマトリックス形成用溶液に添加されることが好ましい。実際に、式(2)の化合物、式(2')の化合物、式(3)の化合物および式(3')の化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加する場合には、添加量に依存してマトリックスの強度が低下することを想定し、予備的な製造試験を行う等し、目的を達成し得る添加量の範囲を明らかにしたうえで、添加を最小限に抑えるようにすることが好ましい。

#### 【0036】

なお、式(2)の化合物、式(2')の化合物、式(3)の化合物および式(3')の化合物における加水分解不可能な置換基( $R_8$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{12}$ )の第一義的な役割は、マトリックスに靱性を与えることにあるが、これらはアルキル基等の有機性置換基であるため、同時にマトリックスに撥水性を付与する役割をも果たす。一般に有機性置換基は、炭素数が増える程、有機性すなわち撥水性が増加するが、炭素数があまり大きくなると、立体障害によりマトリックス内に歪が生じてマトリックスの強度低下の原因となる。したがって、加水分解不可能な置換基の炭素数や式(2')または式(3')の化合物を構成する各単量体の種類・量は、予備的な製造試験を行う等して決定することが好ましい。

しかし、その一方で、強度の向上が必要となる場合がある。このような場合は、次式(4)；



(式中、 $R_{13}$ はそれぞれ同一または異なってもよく、水素または炭素数1～10のアルキル基である。)

で示される化合物をマトリックス形成用溶液内に添加することにより成し遂げられる。このものは単量体で用いてもよいし、縮合体で用いてもよい。

#### 【0037】

上記ゾルーゲル法においてマトリックス形成用溶液作成のために用いる溶剤は

、特に限定されず、当該技術分野で用いられている公知の溶剤を用いてよい。前記溶媒としては、実質的に無水の有機溶媒が好ましい。本発明で言う、実質的に無水というのは、完全無水であれば申し分ないが、工業的グレードの試薬を用い、積極的に水を添加せずに取り扱う限りにおいては実質的に無水と言えるものである。前記溶媒としては、アルコール類を例示できる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールまたはヘキサノール等を例示できる。また、その添加量を制御することによって、マトリックス形成用溶液や乾燥速度の調整も可能である。

#### 【0038】

また、マトリックス形成用溶液の粘度や乾燥速度の調整の目的では、特に、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールもしくはポリプロピレングリコールなどのグリコール類；またはメトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノールもしくはブトキシプロパノール等のセルソルブ類等の粘度や沸点の高い有機溶剤を単独または二種以上混合して使用することが好ましい。むろん、上記粘度や沸点の高い有機溶媒の1種以上と共に、上記アルコール類を同時に添加しても良い。なお、マトリックス形成用溶液の粘度や乾燥速度の調整を目的とする場合は、前記有機溶媒のみならず、界面活性剤をマトリックス形成用溶液に含有させてもよい。

#### 【0039】

特に、前記したグリコール類やセルソルブ類は、その分子内に水酸基を有しているため、式(1)の化合物の縮合反応によって形成されるシロキサン結合のネットワーク内に導入されることがある。グリコール類やセルソルブ類は有機性を有しているため、これが導入されることにより、マトリックスの有機性が増すことになる。ゆえに、上記マトリックス形成用溶液の溶剤としては、グリコール類やセルソルブ類を用いることが特に好ましい。

#### 【0040】

以上のようなマトリックス形成用溶液を耐熱性繊維からなる基材と接触させて

組み合わせる。ここで、耐熱性繊維からなる基材としては、耐熱性繊維から構成されていれば、どのような構造又は形態を有していてもよく、例えば一方向材（短繊維系、長繊維系など）、ヤーン、織物（二軸織物、三軸織物など）、編物、不織布、ペーパーあるいはマットなどが挙げられる。

前記溶液と基材を接触させて組み合わせる方法は、繊維強化複合体の製造方法において用いられている公知の方法に従えばよい。具体的には、例えば、含浸法、加圧含浸炭化法、CVD法などが挙げられる。前記含浸法は基材にマトリックス溶液を含浸させる方法である。CVD法は高温に熱した基材に減圧下でマトリックス形成用溶液を沈積させる方法である。本発明においては、含浸法を用いることが好ましい。含浸法としては、例えば、プリプレグ法、フィラメントワインド法または電着法などがあるが、プリプレグ法を用いることがより好ましい。

#### 【0041】

プリプレグ法の場合、基材にマトリックス形成用溶液を含浸し、プリプレグを得た後、該プリプレグを積層、巻き付けなどの賦型工程を経て、プレス成形、真空バック成形、オートクレーブ成形あるいはラッピング成形などの方法によって加熱成形することにより、本発明にかかる繊維強化ガラスを得ることができる。ここで、基材に対するマトリックス形成用溶液の含浸量としては、硬化後のVf (Fiber Volume vol%) が約39～88vol%程度、より好ましくは約50～70vol%程度である。なお、Vfは硬化後のマトリックス形成用溶液の繊維体積含有率を表す。また、加熱成形時の温度は、150～200℃程度、好ましくは約160～180℃程度である。加熱成形は、常圧下で行っても減圧下もしくは加圧下で行ってもよいが、オートクレーブ成形の様に減圧しながら加圧することが好ましい。加熱処理後は徐々に冷却することが好ましい。

#### 【0042】

本発明にかかる繊維強化ガラスは、特に限定されず、種々の用途に応用することができる。特に、本発明にかかる繊維強化ガラスは耐熱性が要求される用途に好適に使用され得る。具体的には、航空宇宙用部材、スポーツ用具、構造部材、プリント配線基板、ブレーキ、高温炉内装品などに用いられる。スポーツ用具としては、例えばゴルフシャフト、テニスラケット、釣竿等が挙げられる。航空宇

宇宙部材としては、人工衛星、ロケット、宇宙往還機、宇宙ステーション等の宇宙構造物に用いられる構造部材等が挙げられる。構造部材としては、民事用および軍事用車両、即ち戦車、自動車、飛行物体（例えばヘリコプターおよび航空機）、船舶および軌道車の外装部材（装甲）などが挙げられる。また、家屋や金庫などの外装部材なども挙げられる。

【0043】

【実施例】

【実施例1】

イソプロピルアルコール785gにメトキシシランオリゴマー（重合度3～4量体）200gを加え攪拌した後、チタンテトラブトキシド15gを加え十分に攪拌し、マトリックス形成用溶液を調合した。このマトリックス形成用溶液を、110dtexのポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維（東レ・デュポン株式会社製 KEVLAR（登録商標）49）からなる、繊維密度18.5本/25mm、織物目付27g/m<sup>2</sup>、織組織Basicの三軸織物に含浸し風乾後、マトリックス形成用溶液の体積含有率を測定したところGC約23.9wt%であった。なお、GCは硬化前のマトリックス形成用溶液の重量含有率を表す。その後、常圧下、120℃で3分間熱処理を行い、本発明に係るアラミド繊維強化ガラスを得た。このとき、シロキサンポリマーの繊維体積含有率はVf84%であった。

【0044】

【実施例2】

1K（66tex）の炭素繊維（東レ株式会社製 TORAYCA（登録商標）T300）からなる、繊維密度9.24本/25mm、織物目付74g/m<sup>2</sup>、織組織Basicの三軸織物に、実施例1と同一のマトリックス形成用溶液を含浸し、得られた含浸物を離型フィルム上に載せ、徐々に風乾した。マトリックス形成用溶液の体積含有率を測定したところGC約42.3wt%であった。その後、オートクレープで、200℃、30分間熱処理を行い、その後徐々に冷却することにより、本発明に係る炭素繊維強化ガラスを得た。このとき、シロキサンポリマーの繊維体積含有率はVf65.5%であった。



【0045】

## 【発明の効果】

本発明の繊維強化ガラスは、優れた耐熱性と靱性を兼ね備えており、従来の繊維強化複合体が有していた問題を一挙に解決できるものである。そのため、本発明の繊維強化ガラスは、約1000℃以下、好ましくは約500℃以下、より好ましくは300～500℃の高温状況に曝される可能性のある部材に好適に用いることができる。

また、本発明の繊維強化ガラスにおいては、耐熱性繊維の繊維束へのシロキサンポリマーの含浸性が高いので、強度や弾性率などの機械的物性にも優れている。また、本発明の繊維強化ガラスにおいては、マトリックスであるシロキサンポリマーと耐熱性繊維との界面での密着性が従来の繊維強化複合体に比べて高いため、耐熱性繊維が有する強度や弾性などの機械的物性を十分に発揮できる。

本発明の繊維強化ガラスは、比較的低温で成形することができるため、成形時の耐熱性繊維の酸化劣化を防ぐことができる。また、本発明の繊維強化ガラスは、比較的安価な材料を用いて簡便に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課 題】 本発明は、優れた耐熱性と靱性を有する繊維強化複合体を提供することを目的とする。

【解決手段】 耐熱性繊維とシロキサンポリマーとを構成成分として含有することを特徴とする繊維強化ガラス。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219266]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
氏 名	東レ・デュポン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390027476]

1. 変更年月日	1990年11月26日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号
氏 名	株式会社飾一